

Rec'd PCT/PTC 20 SEP 2004

PCT/JP03/03190

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

17.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月20日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-079128

[ST.10/C]:

[JP2002-079128]

出 願 人

Applicant(s):

松下電器産業株式会社

REC'D 09 MAY 2003

WIPO

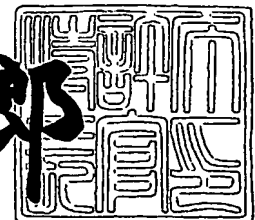
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月22日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3029014

【書類名】 特許願

【整理番号】 2037130049

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
 会社内

 【氏名】 島村 治成

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
 会社内

 【氏名】 佐藤 俊忠

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
 会社内

 【氏名】 中本 貴之

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
 会社内

 【氏名】 美藤 靖彦

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
 会社内

 【氏名】 新田 芳明

【特許出願人】

 【識別番号】 000005821

 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100117972

【弁理士】

【氏名又は名称】 河崎 眞一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0114007

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極材料およびそれを用いた非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水電解質、セパレータ、ならびにリチウムの吸蔵・放出が可能な正極および負極を備えた非水電解質二次電池において、

前記負極は、固相B中に固相Aが分散した複合粒子を含み、固相Aは、ケイ素、スズ、および亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を含み、固相Bは、固相Aの構成元素と、長周期型周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素および14族元素からなり、固相Aの構成元素と炭素を除く群より選ばれた少なくとも一種の元素とを含む固溶体または金属間化合物からなり、前記複合粒子の広角X線回折測定により得られる回折線において、固相Aに帰属される回折X線の最大回折X線強度 I_A と固相Bに帰属される回折X線の最大回折X線強度 I_B との比が $0.001 \leq I_A / I_B \leq 0.1$ であることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項2】 非水電解質、セパレータ、ならびにリチウムの吸蔵・放出が可能な正極および負極を備えた非水電解質二次電池において、

前記負極は、固相B中に固相Aが分散した複合粒子を含み、固相Aは、ケイ素、スズ、および亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を含み、固相Bは、固相Aの構成元素と、長周期型周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素および14族元素からなり、固相Aの構成元素と炭素を除く群より選ばれた少なくとも一種の元素とを含む固溶体または金属間化合物からなり、前記複合粒子の広角X線回折測定により得られる回折線において、固相Aに帰属される回折X線の最大ピーク強度の半価幅W（ラジアン）が、 $0.001 \leq W \leq 0.1$ である非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項3】 固相AがSi、固相BがTiおよびSiからなり、固相BがCmcmおよびFd \bar{d} dからなる群より選ばれた少なくとも一種の結晶構造を有するTiSi₂を含む請求項1または2記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項4】 リチウムイオンの可逆的な電気化学反応が可能な正極、リチ

ウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解質、および請求項 1～3 のいずれかに記載の負極材料からなる負極を有する非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、モーターを動力源とする自動二輪車、電気自動車、ハイブリット電気自動車等に用いられる非水電解質二次電池に関するものである。さらに詳しくは、非水電解質二次電池の負極材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、移動体通信機器、携帯電子機器の主電源として利用されているリチウム二次電池は、起電力が大きく、高エネルギー密度である特徴を有している。

【0003】

負極材料にリチウム金属を用いたリチウム二次電池は、エネルギー密度は高いが、充電時に負極でデンドライトが析出する。充放電を繰り返すとデンドライトは成長し、セパレータを突き破って正極と接触し、内部短絡の原因となる。また、析出したデンドライトは比表面積が大きいいため、反応活性度が高く、その表面で電解液中の溶媒と反応して電子伝導性に乏しい固体電解質的な界面皮膜を形成する。このため、電池の内部抵抗が高くなったり、電子伝導のネットワークから孤立した粒子が存在するようになる。これらの要因により充放電効率が低下する。

【0004】

よって、負極材料にリチウム金属を用いたリチウム二次電池は、信頼性が低く、サイクル寿命が短いという問題があった。

【0005】

現在、リチウム金属に代わる負極材料として、リチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料が用いられ、これを負極に用いた電池が実用化されている。通常、炭素材料を用いた負極では金属リチウムは析出しないため、デンドライトによる

内部短絡の問題はない。しかし、炭素材料の一つである黒鉛の理論容量は 372 mAh/g であり、 Li 金属単体の理論容量の 10 分の 1 程度と少ない。

【0006】

他の負極材料として、リチウムと化合物を形成する単体金属材料や単体非金属材料が知られている。例えば、ケイ素、スズ、亜鉛の場合、リチウムを最も含む化合物の組成は、それぞれ $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 、 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 、 LiZn である。化合物中のリチウム含有量が、この程度であれば、金属リチウムは通常析出しないため、デンドライトによる内部短絡の問題はない。そして、これら化合物と各単体材料との間の電気化学容量は、それぞれ 4199 mAh/g 、 993 mAh/g 、 410 mAh/g であり、いずれも黒鉛の理論容量よりも大きい。

【0007】

また、上記以外の化合物を用いた負極材料として、特開平 7-240201 号公報では、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物が提案されている。また、特開平 9-63651 号公報では、4B 族元素及び P、Sb の少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造が CaF_2 型、 ZnS 型、 FeS 型のいずれかである化合物が提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のような炭素材料よりも高容量の負極材料には、それぞれ以下に示すような課題がある。

【0009】

リチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料は、炭素材料に比べて充放電サイクル特性が悪い。その理由は、以下のように推測される。

例えば、ケイ素は、その結晶学的な単位格子（立方晶、空間群 $Fd-3m$ ）に 8 個のケイ素原子を含む。格子定数 $a = 0.357 \text{ nm}$ から換算して、単位格子体積は 0.0459 nm^3 であり、ケイ素原子 1 個の占める体積は $5.74 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ である。ケイ素-リチウム二元系の相図から判断して、室温で珪素とリチウムが電気化学的に反応して化合物を形成する場合、その反応の初期には、ケイ素と化合物 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ の 2 相が共存しているものと考えられる。 Li_{12}

Si_7 の結晶学的な単位格子（斜方晶、空間群 $Pnma$ ）には56個のケイ素原子が含まれている。その格子定数 $a = 0.8610 \text{ nm}$ 、 $b = 1.9737 \text{ nm}$ 、 $c = 1.4341 \text{ nm}$ から換算して、単位格子体積は 2.4372 nm^3 であり、ケイ素原子1個あたりの体積（単位格子体積を単位格子中のケイ素原子数で除した値）は $43.5 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ である。この値より、ケイ素から化合物 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ になると、材料の体積が2.19倍に膨張することになる。ケイ素と化合物 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ の2相が共存した状態で反応が進行すると、ケイ素が部分的に化合物 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ に変化するために、これらの体積差が大きく、材料に大きな歪みが生じる。このため、この材料は亀裂を生じやすく、微細な粒子になりやすいことが考えられる。

【0010】

さらに、珪素とリチウムとの電気化学的反応が進行すると、最終的に最もリチウムを多く含む化合物 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ を生じる。 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ の結晶学的な単位格子（立方晶、空間群 $F23$ ）には80個のケイ素原子が含まれている。その格子定数 $a = 1.8750 \text{ nm}$ から換算して、単位格子体積は 6.5918 nm^3 であり、ケイ素原子1個あたりの体積（単位格子体積を単位格子中のケイ素原子数で除した値）は $82.4 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ である。この値は単体ケイ素の4.14倍であり、材料は大きく膨張する。一方、負極材料の放電反応は、化合物からリチウムが減少してゆく反応であるため、材料は収縮する。このように充放電時の材料の体積変化が大きいため、材料に大きな歪みが生じ、亀裂が発生して粒子が微細化するものと考えられる。

【0011】

さらに、この微細化した粒子間に空間が生じ、電子伝導ネットワークが分断されると、電気化学的な反応に関与できない部分が増加し、充放電特性が低下するものと考えられる。

【0012】

また、スズは結晶学的な単位格子（正方晶、空間群 $I41/a\text{md}$ ）に4個のスズ原子を含む。格子定数 $a = 0.5820 \text{ nm}$ 、 $c = 0.3175 \text{ nm}$ から換算して、単位格子体積は 0.1075 nm^3 であり、スズ原子1個の占める体積

は $26.9 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ である。スズ-リチウム二元系の相図から判断して、室温でスズとリチウムが電気化学的に反応して化合物を形成する場合、その反応の初期には、スズと化合物 Li_2Sn_5 の 2 相が共存しているものと考えられる。 Li_2Sn_5 の結晶学的な単位格子（正方晶、空間群 $P4/mbm$ ）には 10 個のスズ原子が含まれている。その格子定数 $a = 1.0274 \text{ nm}$ 、 $c = 0.3125 \text{ nm}$ から換算して、単位格子体積は 0.32986 nm^3 であり、スズ原子 1 個あたりの体積（単位格子体積を単位格子中のスズ原子数で除した値）は $33.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ である。この値より、スズから化合物 Li_2Sn_5 になると、材料の体積が 1.23 倍に膨張することになる。

【0013】

更に、スズとリチウムとの電気化学的反応が進行すると、最終的に最もリチウムを多く含む化合物 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ を生じる。 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ の結晶学的な単位格子（立方晶、空間群 $F23$ ）には 80 個のスズ原子が含まれている。その格子定数 $a = 1.978 \text{ nm}$ から換算して、単位格子体積は 7.739 nm^3 であり、スズ原子 1 個あたりの体積（単位格子体積を単位格子中のスズ原子数で除した値）は $96.7 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ である。この値は単体スズの 3.59 倍であり、材料は大きく膨張する。

【0014】

亜鉛は結晶学的な単位格子（六方晶、空間群 $P63/mmc$ ）に 2 個の亜鉛原子を含んでいる。格子定数 $a = 0.2665 \text{ nm}$ 、 $c = 0.4947 \text{ nm}$ から換算して、単位格子体積は 0.030428 nm^3 であり、亜鉛原子 1 個の占める体積は $15.2 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ である。亜鉛-リチウム二元系の相図から判断すると、室温で亜鉛とリチウムが電気化学的に反応して化合物を形成する場合、いくつかの化合物を経て、最終的に最もリチウムを多く含む化合物 LiZn を生じる。 LiZn の結晶学的な単位格子（立方晶、空間群 $Fd-3m$ ）には 8 個の亜鉛原子が含まれている。その格子定数 $a = 0.6209 \text{ nm}$ から換算して、単位格子体積は 0.2394 nm^3 であり、亜鉛原子 1 個あたりの体積（単位格子体積を単位格子中の亜鉛原子数で除した値）は $29.9 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ である。この値は単体亜鉛の 1.97 倍であり、材料は膨張する。

【0015】

このように、スズおよび亜鉛もケイ素と同様に充放電反応による負極材料の体積変化が大きく、また体積差の大きな2つの相が共存する状態で変化を繰り返すため、材料に亀裂を生じ、粒子が微細化するものと考えられる。微細化した材料は、粒子間に空間が生じ、電子伝導ネットワークが分断され、電気化学的な反応に関与できない部分が増加し、充放電特性が低下するものと考えられる。

【0016】

すなわち、リチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料を用いた負極では、その材料の体積変化が大きく、微細化しやすいことから、炭素材料を用いた負極に比べて充放電サイクル特性が悪くなると推察している。

【0017】

上記の単体材料以外では、特開平7-240201号公報で、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物がサイクル寿命特性を改善する負極材料として提案されている。実施例である繊維金属からなる非鉄金属の珪化物を負極材料に用いた電池は、1サイクル目、50サイクル目、100サイクル目の電池容量から、比較例である負極材料にリチウム金属を用いた電池と比較して充放電サイクル特性は改善されている。しかし、負極材料に天然黒鉛を用いた電池と比較して電池容量は最大でも12%程度しか増加していない。

【0018】

よって、その明細書には明言されていないが、負極に遷移元素からなる非鉄金属の珪化物を用いた電池は、負極に黒鉛を用いた電池に比べて容量の大幅な増加はないと思われる。

【0019】

また、特開平9-63651号公報においても、4B族元素およびP、Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造は、 CaF_2 型、ZnS型、AlLiSi型のいずれかである化合物が、サイクル寿命特性を改善する負極材料として提案されている。

実施例である負極に上記の化合物を用いた場合のほうが比較例である負極にLi-Pb合金を用いた場合よりも充放電サイクル特性が改善されており、負極に

黒鉛を用いた場合よりも高容量であることが示されている。

【0020】

しかし、実施例の電池は10～20サイクルまでの充放電サイクルで放電容量の減少が著しく、最も良好と思われる Mg_2Sn においても約20サイクル後には初期容量の70%程度に減少している。

【0021】

さらに、特開平2000-30703号公報では、固相Aと固相Bからなり、固相Aはケイ素、スズ、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、前記固相Bは固相Aの構成元素であるケイ素、スズ、亜鉛のいずれかと、前記構成元素を除いて、周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体または金属間化合物である負極材料が提案されている。負極にこの負極材料を用いた電池は負極に黒鉛を用いた電池よりも高容量で、サイクル寿命特性が向上する。

【0022】

しかし、この上記材料における固相Aの結晶性が高いと、充放電したときに粒子内の応力が一方向に集中し、粒子破壊が起こり易くなり、放電サイクル寿命の低下を招く問題がある。

【0023】

上記課題を解決するため、本発明は、サイクルに伴う微細化を抑制する負極材料を提供することを目的とする。また、高容量で、サイクル寿命特性の優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0024】

【課題を解決するための手段】

本発明の負極材料は、非水電解質、セパレータ、ならびにリチウムの吸蔵・放出が可能な正極および負極を備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、固相B中に固相Aが分散した複合粒子を含み、固相Aは、ケイ素、スズ、および亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を含み、固相Bは、固相Aの構成元素と、長周期型周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素および14族元素からなり、固相Aの構成元素と炭素を除く群より選ばれた少なく

とも一種の元素とを含む固溶体または金属間化合物からなり、前記複合粒子の広角 X 線回折測定により得られる回折線において、固相 A に帰属される回折 X 線の最大回折 X 線強度 I_A と固相 B に帰属される回折 X 線の最大回折 X 線強度 I_B の比は、 $0.001 \leq I_A / I_B \leq 0.1$ であることを特徴とする。

【0025】

また、本発明の負極材料は、非水電解質、セパレータ、ならびにリチウムの吸蔵・放出が可能な正極および負極を備えた非水電解質二次電池において、

前記負極は、固相 B 中に固相 A が分散した複合粒子を含み、固相 A は、ケイ素、スズ、および亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を含み、固相 B は、固相 A の構成元素と、長周期型周期表の 2 族元素、遷移元素、12 族元素、13 族元素および 14 族元素からなり、固相 A の構成元素と炭素を除く群より選ばれた少なくとも一種の元素とを含む固溶体または金属間化合物からなり、前記複合粒子の広角 X 線回折測定により得られる回折線において、固相 A に帰属される回折 X 線の最大ピーク強度の半価幅 W (ラジアン) が、 $0.001 \leq W \leq 0.1$ であることを特徴とする。

また、固相 A が Si 、固相 B が Ti および Si からなり、固相 B が $Cmcm$ および $Fddd$ からなる群より選ばれた少なくとも一種の結晶構造を有する $TiSi_2$ を含むことが好ましい。

【0026】

本発明の非水電解質二次電池は、リチウムイオンの可逆的な電気化学反応が可能な正極、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解質、および上記負極材料からなる負極を有する。

【0027】

【発明の実施の形態】

本発明の非水電解質二次電池用負極材料は、非水電解質、セパレータ、ならびにリチウムの吸蔵・放出が可能な正極および負極を備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、固相 B 中に固相 A が分散した複合粒子を含み、固相 A は、ケイ素、スズ、および亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を含み、固相 B は、固相 A の構成元素と、長周期型周期表の 2 族元素、遷移元素、12

族元素、13族元素および14族元素からなり、固相Aの構成元素と炭素を除く群より選ばれた少なくとも一種の元素とを含む固溶体または金属間化合物からなり、前記複合粒子の広角X線回折測定により得られる回折線において、固相Aに帰属される回折X線の最大回折X線強度 I_A と固相Bに帰属される回折X線の最大回折X線強度 I_B の比は、 $0.001 \leq I_A/I_B \leq 0.1$ であることを特徴とする。

【0028】

I_A/I_B が0.1以下では、固相Aと固相Bからなる1粒子中における固相Aの結晶体の体積割合が小さいため、固相Aにリチウムが吸蔵されても、一方向の応力集中を緩和させることができ、粒子割れ抑制に効果がある。

【0029】

しかし、 I_A/I_B が0.1を超えると、1粒子中における固相Aの結晶体の体積割合が大きくなるため、固相Aにリチウムが吸蔵された場合、固相Aの一方向の応力集中が大きくなり、粒子割れを抑制させることが困難となる。

【0030】

また、 I_A/I_B が0.001未満となると、粒子割れは抑制されるが、1粒子中での固相Aの結晶体の体積割合が小さすぎるため、粒子の真比重が低下し、体積あたり容量が低下する。

【0031】

また、本発明の非水電解質二次電池用負極材料は、非水電解質、セパレータ、ならびにリチウムの吸蔵・放出が可能な正極および負極を備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、固相B中に固相Aが分散した複合粒子を含み、固相Aは、ケイ素、スズ、および亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を含み、固相Bは、固相Aの構成元素と、長周期型周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素および14族元素からなり、固相Aの構成元素と炭素を除く群より選ばれた少なくとも一種の元素とを含む固溶体または金属間化合物からなり、前記複合粒子の広角X線回折測定により得られる回折線において、固相Aに帰属される回折X線の最大ピーク強度の半価幅 W （ラジアン）が、 $0.001 \leq W \leq 0.1$ であることを特徴とする。

【0032】

Wは、固相Aに帰属される回折X線の最大ピーク強度の半分の強度における 2θ で測定したピーク幅であり、ラジアン単位で表される。なお、 θ はX線の入射角である。

Wが0.1ラジアン以下では、固相Aおよび固相Bからなる1粒子中での固相Aの結晶体の大きさが小さいため、固相Aにリチウムが吸蔵されても、固相Aが塑性限界から断裂にいたる、その塑性限界値が高くなり、容易に固相Aが断裂しにくくなり、粒子割れが生じ難くなる。

【0033】

しかし、Wが0.1ラジアンを超えると、1粒子中での固相Aの結晶体が大きくなり、塑性限界値が低くなるため、リチウム吸蔵により容易に断裂し、粒子割れを引き起こす。

また、Wが0.001ラジアン未満となると、塑性限界値がかなり高く、粒子割れは抑制される。しかし、1粒子中における、固相Aと固相Bとの間の境界が、電子伝導性が低下するため、Li吸蔵量が低下する。

【0034】

高容量化させるためには、リチウム吸蔵量が理論的に最大である珪素を固相Aの構成元素とすることが好ましい。また、リチウムと結合し、可逆性を損なう不純物の酸素が珪素と結合することを抑制するために、珪素よりも酸素と結合し易いチタンを用いることが、高容量化のためには好ましい。

この場合、固相Bは、状態図では $TiSi_2$ の金属間化合物を形成するが、その結晶構造としては、 $Cmcm$ もしくは $Fddd$ のいずれか一方、またはその両方を含む構造でも構わない。

なお、広角X線回折測定により得られる $Cmcm$ または $Fddd$ の結晶構造に帰属する $TiSi_2$ の回折ピークについては、そのピーク位置が高角度側や低角度側へシフトしたもののについても $Cmcm$ または $Fddd$ の結晶構造に帰属する $TiSi_2$ の回折ピークとする。

【0035】

また、上記の複合粒子は、メカニカルアロイング法により合成することが好ま

しい。

本発明の複合粒子の作製方法としては、複合粒子を構成する各元素の仕込み組成分の溶融物を、乾式噴霧法、湿式噴霧法、ロール急冷法および回転電極法などで急冷、凝固させる。そして、その凝固物を、仕込み組成から決まる固溶体または金属間化合物の固相線温度より低い温度で熱処理する方法が考えられる。

【0036】

しかし、このような熱処理による方法に比べて、メカニカルアロイング法は、固相Aの結晶体の体積率の制御や結晶体の大きさの制御が容易であるという面で効果的な合成方法である。

メカニカルアロイング法では、固相Aおよび固相Bで構成される元素単体の仕込み組成分の溶融物を、乾式噴霧法、湿式噴霧法、ロール急冷法および回転電極法などで急冷、凝固させた凝固物が用いられる。また、出発原料として、固相Aおよび固相Bで構成される元素単体の粉末を用いてもよい。

固相Aおよび固相Bからなる複合粒子1粒子中に固相Aは10～40重量%含まれることが好ましく、さらに15～35重量%含まれることが特に好ましい。

【0037】

上記負極材料からなる負極、リチウムイオンの可逆的な電気化学反応が可能な正極、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解質を組み合わせることにより、高容量かつ優れたサイクル寿命特性を有する非水電解質二次電池が得られる。

【0038】

正極および負極は、リチウムイオンを電気化学的かつ可逆的に挿入・放出できる正極活物質や負極材料に導電剤、結着剤等を含めた合剤を集電体の表面に塗着して作製される。

【0039】

負極に用いられる導電剤は、電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、銅などの金属粉末類、ポリフェニレン誘導体などの

有機導電性材料などが好ましく、これらの材料を混合して用いてもよい。さらに、これらの導電剤のなかでも、人造黒鉛、アセチレンブラック、炭素繊維が特に好ましい。

【0040】

導電剤の添加量は、特に限定されないが、負極材料100重量部に対して1～50重量部が好ましく、さらに1～30重量部が特に好ましい。また、本発明で用いる負極材料は電子伝導性を有するため、導電剤を添加しなくても電池として機能させることは可能である。

【0041】

負極に用いられる結着剤は、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂のどちらでも構わない。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（ $\text{F}_{45}\text{E}_{55}$ ）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ F_{45}A ）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体または前記共重合体の（ Na^+ ）イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸共重合体または前記共重合体の（ Na^+ ）イオン架橋体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体または前記共重合体の（ Na^+ ）イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体または前記共重合体の（ Na^+ ）イオン架橋体が好ましく、これらの材料を混合して用いてもよい。さらに、これらの材料の中でも、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、エチレンーアクリル酸共重合体または前記共重合体の（ Na^+ ）イオン架橋体

、エチレンーメタクリル酸共重合体または前記共重合体の (Na^+) イオン架橋体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体または前記共重合体の (Na^+) イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体または前記共重合体の (Na^+) イオン架橋体が特に好ましい。

【0042】

負極に用いられる集電体は、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素、導電性樹脂、または銅やステンレス鋼の表面をカーボン、ニッケルもしくはチタンで処理したものなどが好ましい。さらに、これらの材料のなかでも銅および銅合金が特に好ましい。表面処理により集電体表面に凹凸を設けることが好ましい。これらの材料は、その表面を酸化して用いることもできる。集電体は、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などの形状のものが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1～50 μm のものが用いられる。

【0043】

正極材料には、リチウムを含有する金属酸化物が用いられる。例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ が挙げられる。なお、Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb および B からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq z \leq 2.3$ である。また、上記の x 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0044】

上記の化合物以外に、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物、ニオブ酸化物およびそのリチウム化合物、有機導電性物質からなる共役系ポリマー、シェブレル相化合物なども正極材料として用いることが可能である。また、複数の正極材料を混合して用いることも可能である。正極活物質粒子の平均粒径は、特に限定はされないが、1～30 μm が好ましい。

【0045】

正極に用いられる導電剤は、正極材料の充放電電位で、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維等の導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などが好ましく、これらを混合して用いてもよい。さらに、これらの材料のなかでも、人造黒鉛、アセチレンブラックが特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、正極材料100重量部に対して1～50重量部が好ましく、特に1～30重量部が好ましい。さらに、カーボンやグラファイトは、2～15重量部が特に好ましい。

【0046】

正極に用いられる結着剤は、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂のどちらを用いてもよい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体または前記共重合体の（ Na^+ ）イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸共重合体または前記共重合体の（ Na^+ ）イオン架橋体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体または前記共重合体の（

Na^+ イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記共重合体の (Na^+) イオン架橋体などが好ましく、これらの材料を混合して用いてもよい。さらに、これらの材料の中でも、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) が特に好ましい。

【0047】

正極に用いられる集電体は、正極材料の充放電電位において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素、導電性樹脂、アルミニウム、ステンレス鋼の表面をカーボンまたはチタンで処理したものが好ましい。さらに、アルミニウム、アルミニウム合金が特に好ましい。また、表面処理により集電体表面に凹凸を設けることが好ましい。これらの材料は、その表面を酸化して用いることもできる。集電体は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、および不織布体の成形体などの形状のものが用いられる。厚みは、特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ のものが用いられる。

【0048】

正極および負極に用いられる電極合剤には、導電剤や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン伝導体、圧力増強剤およびその他の各種添加剤が挙げられる。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、電極合剤 100 重量部に対して 30 重量部以下が好ましい。

正極板と負極板の構成は、少なくとも正極合剤面の対向面に負極合剤面が存在していることが好ましい。

【0049】

本発明で用いられる非水電解質は、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とからなる。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC)、ビニレンカーボネート (VC) などの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジプロ

ビルカーボネート (DPC) などの鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類、1, 2-ジメトキシエタン (DME)、1, 2-ジエトキシエタン (DEE)、エトキシメトキシエタン (EME) 等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、などの非プロトン性有機溶媒が好ましく、これらを混合して用いてもよい。さらに、これらのなかでも、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合系または環状カーボネートと鎖状カーボネートと脂肪族カルボン酸エステルとの混合系が特に好ましい。

【0050】

これらの溶媒に溶解させるリチウム塩としては、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類などが好ましく、これらを混合して用いてもよい。さらに、 LiPF_6 を用いることが特に好ましい。

【0051】

非水電解質としては、非水溶媒が少なくともエチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートからなり、支持塩が LiPF_6 からなる電解液が好ましい。非水電解質の電池への添加量は、特に限定されないが、正極材料もしくは負極材料の量および電池のサイズによって必要量を用いることができる。支持塩の非

水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/l}$ が好ましい。さらに、前記溶解量は、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ がより好ましい。

【0052】

上記非水電解質の他にも、以下に示すような固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質としては、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などが挙げられる。特に、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、硫化リン化合物などが有効である。有機固体電解質としては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどやこれらの誘導体、混合物、複合体などのポリマー材料が有効である。

【0053】

さらに、放電特性や充電特性を改善する目的で、他の化合物を電解質に添加することも有効である。例えば、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グライム、ピリジン、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、クラウンエーテル類、第四級アンモニウム塩、エチレングリコールジアルキルエーテルが挙げられる。

【0054】

セパレータとしては、大きなイオン透過度および所定の機械的強度を有する絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、この膜が一定温度以上で孔を閉塞し、抵抗を増大させる機能を有することが好ましい。例えば、耐有機溶剤性および疎水性を兼ね備えたセパレータとして、ポリプロピレンおよびポリエチレンからなる群より選ばれた少なくとも一種を含むオレフィン系ポリマーもしくはガラス繊維等からなるシートおよび不織布、または織布が用いられる。セパレータの孔径は、電極シートより脱離した正負極材料、結着剤、導電剤が透過しない範囲であることが好ましい。その孔径の範囲としては、例えば、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましい。セパレータは、一般的に、その厚みが $10 \sim 300 \mu\text{m}$ のものが用いられ

る。また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決まるが、一般的には30～80%であることが好ましい。

【0055】

また、ポリマー材料に、溶媒とその溶媒に溶解させるリチウム塩とからなる非水電解質を吸収保持させたものを正極合剤、負極合剤に含ませ、さらに非水電解質を吸収保持するポリマーからなる多孔性のセパレータを正極および負極と一体化した電池を構成することも可能である。ポリマー材料としては、非水電解質を吸収保持できるものであればよい。例えば、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体が挙げられる。

【0056】

電池としては、コイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、扁平型、角型、電気自動車などに用いる大型のものなどいずれの形状にも適用できる。

また、本発明の非水電解質二次電池は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電子機器、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車などに用いられ、これらに限定されるわけではない。

【0057】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

本発明の負極材料は以下のように作製した。

【0058】

《実施例1、2》

Snが20重量部およびFeSn₂が80重量部となるように、SnとFeの混合粉末を溶解し、その溶融物をロール急冷法で急冷し、凝固させた。この凝固物をボールミル容器に投入した後、この容器を遊星ボールミルに設置し、回転数2800rpmで、メカニカルアロイングを行った。この時、合成時間を10時間および15時間と変えて2種類の粉末を得た。そして、得られた各粉末を篩で分級して45μm以下の粒子とし、負極材料A2、A3を作製した。

《比較例1、2》

メカニカルアロイングによる合成時間を3時間および20時間とした以外は、実施例1と同様の条件で、負極材料A1、A4を作製した。

【0059】

《実施例3、4》

Snが25重量部およびFeとSnの固溶体が75重量部となるようにSnとFeの混合粉末を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、負極材料A6、A7を作製した。

《比較例3、4》

メカニカルアロイングによる合成時間を3時間および20時間とした以外は、実施例3と同様の条件で、負極材料A5、A8を作製した。

【0060】

《実施例5、6》

FeとSnの混合粉末の代わりに、Siが15重量部および CoSi_2 が85重量部となるようにSiとCoの混合粉末を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、負極材料C2、C3を作製した。

《比較例5、6》

メカニカルアロイングによる合成時間を3時間および20時間とした以外は、実施例5と同様の条件で、負極材料C1、C4を作製した。

【0061】

《実施例7、8》

FeとSnの混合粉末の代わりに、Siが30重量部およびCoとSiの固溶体が70重量部となるようにSiとCoの混合粉末を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、負極材料B6、B7を作製した。

《比較例7、8》

メカニカルアロイングによる合成時間を3時間および20時間とした以外は、実施例7と同様の条件で、負極材料B5、B8を作製した。

【0062】

《実施例9、10》

FeとSnの混合粉末の代わりに、Znが10重量部および VZn_{16} が90重

量部となるようにZnとVの混合粉末を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、負極材料C2、C3を作製した。

《比較例9、10》

メカニカルアロイングによる合成時間を3時間および20時間とした以外は実施例7と同様の条件で、負極材料C1、C4を作製した。

【0063】

《実施例11、12》

FeとSnの混合粉末の代わりに、Znが40重量部およびZnとCuの固溶体が60重量部となるようにZnとVの混合粉末を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、負極材料C6、C7を作製した。

《比較例11、12》

メカニカルアロイングによる合成時間を3時間および20時間とした以外は実施例11と同様の条件で、負極材料C5、C8を作製した。

【0064】

《実施例13、14》

SnとFeの混合粉末の代わりに、Snが22重量部および Ti_2Sn が78重量部となるようにSnとTiの混合粉末を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、負極材料D2、D3を作製した。

《比較例13、14》

メカニカルアロイングによる合成時間を3時間および20時間とした以外は、実施例11と同様の条件で、負極材料D1、D4を作製した。

【0065】

《実施例15、16》

SnとFeの混合粉末の代わりに、Snが26重量部およびTiとSnの固溶体が74重量部となるようにSnとTiの混合粉末を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、負極材料D6、D7を作製した。

《比較例15、16》

メカニカルアロイングによる合成時間を3時間および20時間とした以外は、実施例15と同様の条件で、負極材料D5、D8を作製した。

【0066】

《実施例17、18》

SnとFeの混合粉末の代わりに、Siが12重量部およびNiSi₂が88重量部となるようにSiとNiの混合粉末を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、負極材料E2、E3を作製した。

《比較例17、18》

メカニカルアロイングによる合成時間を3時間および20時間とした以外は実施例17と同様の条件で、負極材料E1、E4を作製した。

【0067】

《実施例19、20》

SnとFeの混合粉末の代わりに、Siが28重量部およびNiとSiの固溶体が72重量部となるようにSiとNiの混合粉末を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、負極材料E6、E7を作製した。

《比較例19、20》

メカニカルアロイングによる合成時間を3時間および20時間とした以外は、実施例19と同様の条件で、負極材料E5、E8を作製した。

【0068】

《実施例21、22》

SnとFeの混合粉末の代わりに、Znが15重量部およびMg₂Zn₁₁が85重量部となるようにZnとMgの混合粉末を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、負極材料F2、F3を作製した。

《比較例21、22》

メカニカルアロイングによる合成時間を3時間および20時間とした以外は、実施例21と同様の条件で、負極材料F1、F4を作製した。

【0069】

《実施例23、24》

SnとFeの混合粉末の代わりに、Znが35重量部およびCdとZnの固溶体が65重量部となるようにZnとCdの混合粉末を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、負極材料F6、F7を作製した。

《比較例 23、24》

メカニカルアロイングによる合成時間を3時間および20時間とした以外は実施例23と同様の条件で、負極材料F5、F8を作製した。

【0070】

《実施例 25》

SnとFeの混合粉末の代わりに、Siが20重量部および CdSi_2 が80重量部となるようにSiとCdの混合粉末を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、負極材料G1を作製した。

【0071】

《実施例 26》

SnとFeの混合粉末の代わりに、Siが20重量部および NiSi_2 が80重量部となるようにSiとNiの混合粉末を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、負極材料G2を作製した。

【0072】

《実施例 27》

SnとFeの混合粉末の代わりに、Siが20重量部および WSi_2 が80重量部となるようにSiとWの混合粉末を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、負極材料G3を作製した。

【0073】

《実施例 28》

SnとFeの混合粉末の代わりに、Siが20重量部および CuSi_2 が80重量部となるようにSiとCuの混合粉末を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、負極材料G4を作製した。

【0074】

《実施例 29》

SnとFeの混合粉末の代わりに、Siが20重量部およびFdddの結晶構造を有する TiSi_2 が80重量部となるようにTiとSiの混合粉末を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、負極材料G5を作製した。

【0075】

《実施例30》

SnとFeの混合粉末の代わりに、Siが20重量部およびCmcmの結晶構造を有する $TiSi_2$ が80重量部となるようにTiとSiの混合粉末を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、負極材料G6を作製した。

【0076】

《実施例31》

SnとFeの混合粉末の代わりに、Siが20重量ならびにFdcdおよびCmcmが共存した結晶構造を有する $TiSi_2$ が80重量部となるようにTiとSiの混合粉末を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、負極材料G7を作製した。

【0077】

上記で得られた実施例1～31および比較例1～24の負極材料A1～A8、B1～B8、C1～C8、D1～D8、E1～E8、F1～F8、G1～G7について広角X線回折測定を行った。広角X線回折はRINT-2500（理学電機（株）製）を用いてCuK α をX線源として測定を行った。全ての方向に配向性を持たせない試料とする測定法（X線回折の手引改訂第四版、理学電機株式会社、p42）を用いて、粉体を試料ホルダーに充填し、測定した。また、測定する試料は、負極作製前の粉体を用いてもよいし、負極作製後の電極の合剤を回収し、乳鉢で粒子間を十分分離させたものを用いてもよい。また、広角X線回折を測定する際、X線が入射する試料面は平面とし、その面はゴニオメーターの回転軸に一致させ、回折角、強度の測定誤差がないようにした。広角X線回折測定により、固相Aに帰属される回折X線の最大回折X線強度 I_A と、固相Bに帰属される回折X線の最大回折X線強度 I_B を測定し、回折X線強度の比 I_A/I_B を計算した。

【0078】

回折X線強度は、広角X線回折測定により得られる回折線のプロファイルが示すピーク強度、または回折線のプロファイルもしくは計数値より得られる積分強度のいずれの値を用いて表してもよく、これらの間には実質的な差異はほとんどない。また、この時の回折線のプロファイルは、バックグラウンド強度を含んでい

ても、それを差し引いたものでもどちらでも構わない。

また、実施例 29～31 では、広角 X 線回折測定で得られた $Cmcm$ または $Fddd$ の結晶構造に帰属する $TiSi_2$ の各ピークが高角度側や低角度側へシフトしたのについても $Cmcm$ または $Fddd$ の結晶構造に帰属する $TiSi_2$ の回折ピークとした。

【0079】

負極は以下のように作製した。上記で得られた各負極材料 75 重量部に対し、導電剤として炭素粉末 20 重量部と結着剤としてポリフッ化ビニリデン樹脂 5 重量部とを混合した。この混合物を脱水 N-メチルピロリジノンに分散させてスラリー状とし、これを銅箔からなる負極集電体に塗布し、乾燥後、圧延して負極を得た。

【0080】

正極は、以下のように作製した。コバルト酸リチウム粉末 85 重量部に対し、導電剤として炭素粉末 10 重量部および結着剤としてポリフッ化ビニリデン樹脂 5 重量部を混合した。この混合物を N-メチル-2-ピロリジノンに分散させてスラリー状とし、これをアルミニウム箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して正極を得た。

【0081】

上記で作製した正極および負極を用いて円筒型電池を以下のように組み立てた。

図 1 に、本発明における円筒型電池の縦断面図を示す。正極 1 および負極 2 をポリエチレンからなるセパレータ 3 を介して渦巻状に巻回して電極群を形成し、底部に下部絶縁板 5 が設けられた電池ケース 4 内に収納した。そして、正極板 1 から正極リード板 10 が引き出され、正極端子 9 および安全弁 8 を備えた封口板 6 に接続された。そして、エチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートの体積比 1 : 1 の混合溶媒に、 $LiPF_6$ を 1.5 モル/リットル溶解させた非水電解質を注入し、周縁部にガスケット 7 を備えた封口板 6 で封口して、直径 18 mm、高さ 650 mm の円筒型電池を作製した。

【0082】

これらの電池を用いて充放電試験を行った。20℃の恒温槽中で、電池電圧4.2Vまで1000mAの定電流で充電し、その後、電池電圧2.0Vまで1000mAの定電流で放電する充放電サイクルを繰り返した。充放電は100サイクルまで繰り返し行い、100サイクル目の容量維持率を測定した。なお、容量維持率は、100サイクル目の放電容量を、初期の放電容量を100として相対値で表したものである。

【0083】

《比較例25》

負極材料に、本発明の固相Aおよび固相Bからなる複合粒子の代わりに、黒鉛を用いた以外は、実施例1と同様に負極を作製した。そして、実施例1と同様の方法で円筒型電池を作製し、実施例1と同様の条件で充放電試験を行った。

【0084】

実施例1～12および比較例1～12の各負極材料について広角X線回折測定より得られた I_A/I_B 値、ならびにこれらの負極材料および比較例25の黒鉛からなる負極を用いた各電池の初期容量と100サイクル後の容量維持率を表1に示す。

【0085】

【表 1】

負極材料	固相 A	固相 B	I_A / I_B	初期放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
A1	Sn	FeSn ₂	0.2	2200	50
A2	Sn	FeSn ₂	0.1	2255	90
A3	Sn	FeSn ₂	0.001	2240	91
A4	Sn	FeSn ₂	0.0005	1600	75
A5	Sn	Fe, Sn 固溶体	0.3	2295	45
A6	Sn	Fe, Sn 固溶体	0.1	2230	91
A7	Sn	Fe, Sn 固溶体	0.001	2210	92
A8	Sn	Fe, Sn 固溶体	0.0005	1580	78
B1	Si	CoSi ₂	0.2	2300	51
B2	Si	CoSi ₂	0.1	2355	91
B3	Si	CoSi ₂	0.001	2340	90
B4	Si	CoSi ₂	0.0005	1600	76
B5	Si	Si, Co 固溶体	0.3	2395	46
B6	Si	Si, Co 固溶体	0.1	2330	92
B7	Si	Si, Co 固溶体	0.001	2310	91
B8	Si	Si, Co 固溶体	0.0005	1580	78
C1	Zn	VZn ₁₆	0.2	2100	51
C2	Zn	VZn ₁₆	0.1	2155	91
C3	Zn	VZn ₁₆	0.001	2140	90
C4	Zn	VZn ₁₆	0.0005	1600	76
C5	Zn	Zn, Cu 固溶体	0.3	2195	46
C6	Zn	Zn, Cu 固溶体	0.1	2130	90
C7	Zn	Zn, Cu 固溶体	0.001	2110	91
C8	Zn	Zn, Cu 固溶体	0.0005	1580	78
黒鉛	—	—	—	1800	89

【0086】

負極材料である複合粒子の固相 A が Sn からなる材料 A1～A8 では、固相 B が金属間化合物 FeSn₂ からなる材料 A1～A4 の場合でも、固相 B が Fe と Sn の固溶体からなる材料 A5～A8 の場合でも、 I_A / I_B が 0.001 以上のとき、放電容量が 2200 mAh 以上であり、負極材料に黒鉛を用いた比較例 25 より高容量となる。また、 I_A / I_B が 0.1 以下のとき、容量維持率が 90%

以上であり、負極材料に黒鉛を用いた比較例 25 も容量維持率が高くなる。よって、実施例 1～4 の負極材料 A2、A3、A6、A7 のように I_A/I_B が $0.001 \leq I_A/I_B \leq 0.1$ の範囲のとき、高容量、かつ高い容量維持率を得ることができる。

【0087】

負極材料である複合粒子の固相 A が Si からなる材料 B1～B8 では、固相 B が金属間化合物 $CoSi_2$ からなる材料 B1～B4 の場合でも、固相 B が Si と Co の固溶体からなる材料 B5～B8 の場合でも、 I_A/I_B が 0.001 以上のとき、放電容量が 2300 mAh 以上であり、負極材料に黒鉛を用いた比較例 25 より高容量となる。また、 I_A/I_B が 0.1 以下のとき、容量維持率が 90% 以上であり、負極材料に黒鉛を用いた比較例 25 も容量維持率が高くなる。よって、実施例 5～8 の負極材料 B2、B3、B6、B7 のように I_A/I_B が $0.001 \leq I_A/I_B \leq 0.1$ の範囲のとき、高容量、かつ高い容量維持率を得ることができる。

【0088】

負極材料である複合粒子の固相 A が Zn からなる材料 C1～C8 では、固相 B が金属間化合物 VZn_{16} からなる材料 C1～C4 の場合でも、固相 B が Zn と Cu の固溶体からなる材料 C5～C8 の場合でも、 I_A/I_B が 0.001 以上のとき、放電容量が 2100 mAh 以上であり、負極材料に黒鉛を用いた比較例 25 より高容量となる。また、 I_A/I_B が 0.1 以下のとき、容量維持率が 90% 以上であり、負極材料に黒鉛を用いた比較例 25 も容量維持率が高くなる。よって、実施例 9～12 の負極材料 C2、C3、C6、C7 のように I_A/I_B が $0.001 \leq I_A/I_B \leq 0.1$ の範囲のとき、高容量、かつ高い容量維持率を得ることができる。

【0089】

実施例 13～24 および比較例 13～24 の各負極材料について広角 X 線回折測定より得られた W 値、ならびにこれらの負極材料および比較例 25 の黒鉛からなる負極板を用いた各電池の初期容量および容量維持率を表 2 に示す。

【0090】

【表 2】

負極材料	固相 A	固相 B	W (rad)	初期放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
D1	Sn	Ti ₂ Sn	0.2	2200	50
D2	Sn	Ti ₂ Sn	0.1	2255	90
D3	Sn	Ti ₂ Sn	0.001	2240	91
D4	Sn	Ti ₂ Sn	0.0005	1600	75
D5	Sn	Ti, Sn 固溶体	0.3	2295	45
D6	Sn	Ti, Sn 固溶体	0.1	2230	91
D7	Sn	Ti, Sn 固溶体	0.001	2210	92
D8	Sn	Ti, Sn 固溶体	0.0005	1580	73
E1	Si	NiSi ₂	0.2	2300	51
E2	Si	NiSi ₂	0.1	2355	91
E3	Si	NiSi ₂	0.001	2340	90
E4	Si	NiSi ₂	0.0005	1600	75
E5	Si	Si, Ni 固溶体	0.3	2395	46
E6	Si	Si, Ni 固溶体	0.1	2330	90
E7	Si	Si, Ni 固溶体	0.001	2310	91
E8	Si	Si, Ni 固溶体	0.0005	1580	72
F1	Zn	Mg ₂ Zn ₁₁	0.2	2300	50
F2	Zn	Mg ₂ Zn ₁₁	0.1	2355	90
F3	Zn	Mg ₂ Zn ₁₁	0.001	2340	90
F4	Zn	Mg ₂ Zn ₁₁	0.0005	1600	69
F5	Zn	Zn, Cd 固溶体	0.3	2395	47
F6	Zn	Zn, Cd 固溶体	0.1	2330	91
F7	Zn	Zn, Cd 固溶体	0.001	2310	92
F8	Zn	Zn, Cd 固溶体	0.0005	1580	63
黒鉛	—	—	—	1800	89

【0091】

負極材料である複合粒子の固相 A が Sn からなる材料 D1～D8 では、固相 B が金属間化合物 Ti₂Sn からなる材料 D1～D4 の場合でも、Ti と Sn の固溶体からなる D5～D8 の場合でも、W が 0.001 ラジアン以上のとき、放電容量が 2200 mAh 以上であり、負極材料に黒鉛を用いた比較例 25 よりも高容量となる。また、W (ラジアン) が $0.001 \leq W \leq 0.1$ の範囲のとき、容

量維持率が90%以上となり、負極材料に黒鉛を用いた比較例25よりも容量維持率が高くなる。よって、実施例13～16の負極材料D2、D3、D6、D7のように、 W (ラジアン) が $0.001 \leq W \leq 0.1$ の範囲のとき、高容量、かつ高い容量維持率が得られる。

【0092】

負極材料である複合粒子の固相AがSiからなる材料E1～E8では、固相Bが金属間化合物 $NiSi_2$ からなる材料E1～E4の場合でも、SiとNiの固溶体からなるE5～E8の場合でも、 W が0.001ラジアン以上のとき、放電容量が2300mAh以上であり、負極材料に黒鉛を用いた比較例25よりも高容量となる。また、 W (ラジアン) が $0.001 \leq W \leq 0.1$ の範囲のとき、容量維持率が90%以上となり、負極材料に黒鉛を用いた比較例25よりも容量維持率が高くなる。よって、実施例17～20の負極材料E2、E3、E6、E7のように、 W (ラジアン) が $0.001 \leq W \leq 0.1$ の範囲のとき、高容量、かつ高い容量維持率が得られる。

【0093】

負極材料である複合粒子の固相AがZnからなる材料F1～F8では、固相Bが金属間化合物 Mg_2Zn_{11} からなる材料F1～F4の場合でも、ZnとCdの固溶体からなるF5～F8の場合でも、 W が0.001ラジアン以上のとき、放電容量が2100mAh以上であり、負極材料に黒鉛を用いた比較例25よりも高容量となる。また、 W (ラジアン) が $0.001 \leq W \leq 0.1$ の範囲のとき、容量維持率が90%以上となり、負極材料に黒鉛を用いた比較例25よりも容量維持率が高くなる。よって、実施例21～24の負極材料F2、F3、F6、F7のように、 W (ラジアン) が $0.001 \leq W \leq 0.1$ の範囲のとき、高容量、かつ高い容量維持率が得られる。

【0094】

実施例25～32の各負極材料について広角X線回折測定より得られた I_A/I_B 値および W 値、ならびにこれらの負極材料および比較例25の黒鉛からなる負極を用いた各電池の初期容量および容量維持率を表3に示す。

【0095】

【表 3】

負極材料	固相A	固相B	I_A / I_B	W (rad)	初期放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
G1	Si	CoSi ₂	0.08	0.02	2350	90
G2	Si	NiSi ₂	0.05	0.01	2355	91
G3	Si	WSi ₂	0.08	0.03	2340	90
G4	Si	CuSi ₂	0.05	0.02	2315	91
G5	Si	TiSi ₂ (Fddd)	0.08	0.05	2500	92
G6	Si	TiSi ₂ (Cmcm)	0.08	0.05	2510	92
G7	Si	TiSi ₂ (Cmcm, Fddd 共存)	0.08	0.05	2505	92
黒鉛	—	—	—	—	1800	89

【0096】

負極材料に固相AがSi、固相Bが表3に示す種々の金属間化合物からなり、 I_A / I_B が $0.001 \leq I_A / I_B \leq 0.1$ の範囲であり、W（ラジアン）が $0.001 \leq W \leq 0.1$ の範囲である材料G1～G7を用いた電池では、いずれも放電容量は2300mAh以上であり、容量維持率も90%以上である。中でも固相BがTiSi₂の結晶構造がCmcmもしくはFdddまたはその共存状態の材料G5～G7を用いた場合が、放電容量が2500mAh以上と高容量で、容量維持率も92%と高い。

【0097】

よって、さらに高容量、かつ高容量維持率を得るためには、固相AがSi、固相BがTiおよびSiからなり、固相BがCmcmおよびFdddからなる群より選ばれた少なくとも一種の結晶構造を有するTiSi₂を含む負極材料を用いることが好ましい。

【0098】

なお、本発明の負極材料における固相Bが固相Aの構成元素以外の元素として、本実施例で用いられた各元素以外の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素、炭素を除く14族元素を含んだ場合でも同様の効果が得られた。

また、負極材料における構成元素の仕込み比率については、特に限定されたものではなく、相が2相になり、1相（固相B）の中にSn、Si、Znを主体としたもう一つ別の相（固相A）が分散した状態になればよく、仕込み組成を特に

限定するものではない。

【0099】

さらに、固相Aは、Sn、Si、Znのみからだけではなく、これら以外の元素、例えば、O、C、N、S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、Co、P等の元素が微量に存在している場合も含まれる。

固相Bは実施例で示した固溶体や金属間化合物のみからなるだけではなく、それぞれ固溶体、金属間化合物を構成している以外の元素、例えば、O、C、N、S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、Co、P等の元素が微量に存在している場合も含まれる。

【0100】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、サイクルに伴う微細化を抑制する負極材料を提供できる。また、高容量で、サイクル寿命特性の優れた非水電解質二次電池を提供できる。

【面の簡単な説明】

【図1】

実施例で用いた円筒型非水電解二次電池の構造を示す断面図である。

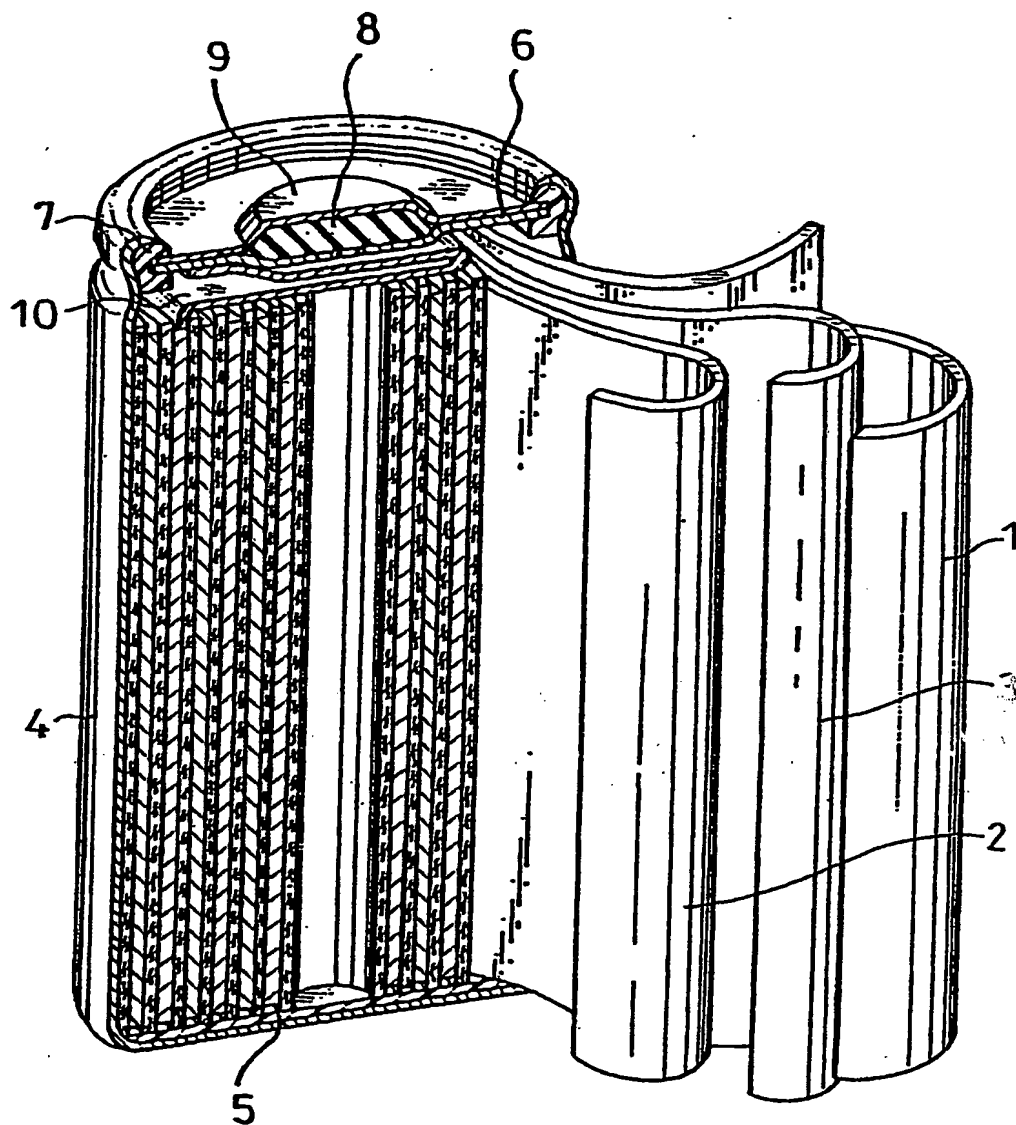
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電池ケース
- 5 底部絶縁板
- 6 封口板
- 7 ガスケット
- 8 安全弁
- 9 正極端子
- 10 正極リード板

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 サイクルに伴う微細化を抑制する負極材料を提供することを目的とする。

【解決手段】 非水電解質二次電池の負極は、固相B中に固相Aが分散した複合粒子を含み、固相Aは、ケイ素、スズ、および亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を含み、固相Bは、固相Aの構成元素と、長周期型周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素および14族元素からなり、固相Aの構成元素と炭素を除く群より選ばれた少なくとも一種の元素とを含む固溶体または金属間化合物からなり、前記複合粒子の広角X線回折測定により得られる回折線において、固相Aに帰属される回折X線の最大回折X線強度 I_A と固相Bに帰属される回折X線の最大回折X線強度 I_B の比は、 $0.001 \leq I_A / I_B \leq 0.1$ である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-079128
受付番号	50200397405
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 3月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 3月20日
-------	-------------

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名 松下電器産業株式会社